

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 395 225**

51 Int. Cl.:

C07D 313/04 (2006.01)

C07C 67/08 (2006.01)

C07C 29/149 (2006.01)

C07C 31/20 (2006.01)

C07C 69/675 (2006.01)

C07C 69/44 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **30.11.2009 E 09768012 (8)**

97 Fecha y número de publicación de la solicitud europea: **12.10.2011 EP 2373601**

54 Título: **Método para preparar 1,6-hexandiol**

30 Prioridad:

05.12.2008 EP 08170853

45 Fecha de publicación y mención en BOPI de la traducción de la patente:

11.02.2013

73 Titular/es:

**BASF SE (100.0%)
Ludwigshafen
67056 Ludwigshafen, DE**

72 Inventor/es:

**ABILLARD, OLIVIER;
DR. TEBBEN, GERD-DIETER;
PINKOS, ROLF y
WABNITZ, TOBIAS**

74 Agente/Representante:

CARVAJAL Y URQUIJO, Isabel

ES 2 395 225 T3

Aviso: En el plazo de nueve meses a contar desde la fecha de publicación en el Boletín europeo de patentes, de la mención de concesión de la patente europea, cualquier persona podrá oponerse ante la Oficina Europea de Patentes a la patente concedida. La oposición deberá formularse por escrito y estar motivada; sólo se considerará como formulada una vez que se haya realizado el pago de la tasa de oposición (art. 99.1 del Convenio sobre concesión de Patentes Europeas).

DESCRIPCIÓN

Método para preparar 1,6-hexandiol

5 La invención se refiere a un método para preparar 1,6-hexandiol, preferiblemente con al menos una pureza de 99 %, que esté prácticamente libre de 1,4-ciclohexandioles, a partir de una mezcla de ácidos carboxílicos que se obtiene como subproducto de la oxidación de ciclohexano hasta ciclohexanona/ciclohexanol con oxígeno o con gases que contienen oxígeno y mediante extracción de agua de la mezcla de reacción, mediante esterificación e hidrogenación hasta hexandiol, en cuyo caso el rendimiento de productos valiosos se incrementa adicionando glicerina después de una etapa de esterificación, en la que se emplean catalizadores que contienen al menos un elemento de los grupos 3 – 14.

10 1,6-Hexandiol representa una unidad monomérica buscada que se emplea de modo preponderante en el sector de poliéster y poliuretano.

15 Las soluciones acuosas de ácidos carboxílicos que se generan durante la oxidación de ciclohexano hasta ciclohexanol y ciclohexanona (compárese Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry, 5. Ed., 1987, Vol. A8, pp. 49) como subproductos, en lo sucesivo denominadas solución de ácido dicarboxílico (SDC), contienen (calculado anhídrido en % en peso) en general entre 10 y 40 % de ácido adípico, entre 10 y 40 % de ácido 6-hidroxicaproico, entre 1 y 10 % de ácido glutárico, entre 1 y 10 % de ácido 5-hidroxisuccínico, entre 1 y 5 % de 1,2-ciclohexandioles, entre 1 y 5 % de 1,4-ciclohexandioles, entre 2 y 10 % de ácido fórmico así como una cantidad grande de otros ácidos mono- y dicarboxílicos, ésteres, oxo- y oxa-compuestos, cuyos contenidos individuales en general no sobrepasan 5 %. Por ejemplo pueden mencionarse ácido acético, ácido propiónico, ácido butírico, ácido valérico, 20 ácido caproico, ácido oxálico, ácido malónico, ácido succínico, ácido 4-hidroxisuccínico y γ -butirolactona.

25 De la DE 2 321 101 y DE 1 235 879 se conoce que estas soluciones acuosas de ácidos dicarboxílicos se hidrogenan a temperaturas de 120 a 300°C y presiones de 50 a 700 bar en presencia preponderantemente de catalizadores que contienen cobalto hasta 1,6-hexandiol como producto principal. Las descargas de hidrogenación se procesan preferiblemente mediante destilación. En tal caso, incluso con una gran complejidad de destilación no se logra, o se logra de modo incompleto, retirar del hexandiol los 1,4-ciclohexandioles no modificados durante la hidrogenación, de tal modo que los 1,4-ciclohexandioles presentes inicialmente en la SDC se encuentran nuevamente en el 1,6-hexandiol con un contenido generalmente de 2 a 5 % en peso.

Con el fin de tratar este problema, se conocen algunas aproximaciones a la solución:

30 En US 3 933 930 se describe la reacción de 1,4-ciclohexandiol en soluciones acuosas de ácido adípico y ácido 6-hidroxicaproico hasta ciclohexanol, ciclohexano y/o ciclohexeno hidrogenando previamente la mezcla mediante catálisis. Este método necesita el empleo de dos catalizadores de hidrogenación diferentes, uno para la hidrogenación previa, uno para la propia hidrogenación de ácido carboxílico y por lo tanto es costoso.

De acuerdo con DE-OS 2 060 548 se obtiene 1,6-hexandiol muy puro mediante cristalización. Este método también es muy costoso y está ligado, además, a pérdidas considerables de rendimiento.

35 Otra posibilidad para obtener 1,6-hexandiol altamente puro consiste en hidrogenar ácido adípico puro o éster de ácido adípico puro en lugar de SDC (K. Weissermel, H.J. Arpe, Industrielle Organische Chemie (Química orgánica industrial), editorial VCH-Verlagsgemeinschaft Weinheim, 4. Edición, página 263, 1994). Sin embargo, el ácido adípico puro es muy caro en comparación con SDC. Además, la mezcla de ácidos carboxílicos que se produce durante la oxidación de ciclohexano es un producto residual que debe enviarse a un aprovechamiento de material 40 incluso por razones ambientales.

45 En EP-B 883591 se describe un método elegante que garantiza preparación de 1,6-hexandiol y caprolactona con altas purezas. La desventaja en este método es la utilización no óptima de los componentes ácidos adípico y 6-hidroxicaproico contenidos en la mezcla de ácido carboxílico (SDC) que se obtuvo por oxidación de ciclohexano, dado que éstos dejan el proceso no como 1,6-hexandiol o caprolactona, sino como ésteres oligoméricos con alto punto de ebullición.

DE-OS 196 07 955 describe una variante del proceso descrito en EP-B 883591 para preparar 1,6-hexandiol a partir de DCL sin acoplamiento con una obtención de caprolactona. WO 2004/046072 se refiere a otra variante de este método en el que adicionando un agente de acetalización antes del paso de hidrogenación se obtiene 1,6-hexandiol muy puro.

50 Por lo tanto, el objetivo era obtener 1,6-hexandiol muy puro a partir de SDC que contiene ácido adípico así como elevar el incremento de 1,6-hexandiol y con esto impedir las desventajas del estado de la técnica, es decir los altos costes de la producción o pureza insuficiente de los productos.

- Este objetivo se logró con un proceso para la producción de 1,6-hexandiol a partir de una mezcla de ácidos carboxílicos que contiene ácido adípico, ácido 6-hidrocaproico y pequeñas cantidades de 1,4-ciclohexandioles, la cual se obtiene como subproducto de la oxidación de ciclohexano hasta ciclohexanona/ciclohexanol con oxígeno o gases que contienen oxígeno y mediante extracción de agua de la mezcla de reacción, mediante esterificación e hidrogenación hasta hexandiol, caracterizado por que
- 5
- a) se hace reaccionar los ácidos mono- y dicarboxílicos contenidos en la mezcla de reacción acuosa con un alcohol que tiene 1 a 10 átomos de C hasta los ésteres de ácidos carboxílicos correspondientes,
- b) se libera la mezcla de esterificación obtenida en una primera etapa de destilación del alcohol en exceso y de los componentes con bajo punto de ebullición,
- 10 c) de un producto del fondo de la columna, en una segunda etapa de destilación se realiza una separación en una fracción de éster que contiene menos de 0,5 % en peso de 1,4-ciclohexandioles y una fracción que contiene al menos la mayor parte de los 1,4-ciclohexandioles,
- d) la fracción de éster de (c) se hidrogena catalíticamente y se obtiene 1,6-hexandiol mediante destilación del producto de hidrogenación de una manera conocida,
- 15 e) opcionalmente el producto de fondo de la etapa c) se somete a otra reacción de esterificación con un alcohol que tiene 1 a 10 átomos de C, este alcohol se retira mediante destilación después de efectuarse la reacción de esterificación, a continuación los diésteres de ácido adípico y ésteres 6-hidroxicaproico, que quedan en la corriente de fondo, se separan en gran parte mediante destilación de los 1,4-ciclohexandioles y componentes con alto punto de ebullición y éstos ésteres se introducen a la etapa c), caracterizado porque se realiza al menos una de las
- 20 reacciones de esterificación con un catalizador, el cual contiene al menos un elemento de los grupos 3 - 14, y después de la reacción de esterificación se adiciona glicerina.
- Después del paso c) del proceso de la invención, en una tercera etapa de la destilación, puede separarse una corriente que contiene al menos parcialmente, esencialmente éster metílico de ácido 6-hidroxicaproico y calentarse a temperaturas por encima de 200 °C a presión reducida, por lo cual el éster de ácido 6-hidroxicaproico se cicla para dar caprolactona y el producto de ciclación puede obtenerse mediante destilación ϵ -caprolactona.
- 25
- En el paso c) del proceso de la invención, la fracción de éster que contiene menos de 0,5 % en peso de 1,4-ciclohexandioles contiene preferiblemente menos de 0,2 % en peso de 1,4-CHDO, particularmente preferible menos de 0.1 % en peso de 1.4-CHDO.
- La expresión en el paso c) del proceso de la invención que efectúa la separación en una segunda etapa de destilación en una fracción que contiene al menos la mayor parte de los 1,4- ciclohexandioles, significa que esta fracción contiene más de 75% en peso de las fracciones de 1,4-hexandioles que se encuentran en el producto de fondo antes de la etapa de destilación.
- 30
- Fue sorprendente que al separar las mezclas de éster que surgen por la esterificación de los ácidos mono- y dicarboxílicos contenidos en SDC, los 1,4-ciclohexandioles que pueden presentarse esterificados, pueden separarse de tal modo que después de la hidrogenación y del procesamiento, el contenido de 1,4-ciclohexandiol muy pequeño que queda en el 1,6-hexandiol ya no tiene importancia práctica. Debido a las mezclas de sustancias complicadas que van a separarse fue sorprendente que, a pesar de la desfavorable proporción de puntos de ebullición y de la temida formación de azeotropos, se lograra separar los 1,4- ciclohexandioles o su ésteres prácticamente de modo completo de los ésteres de C6 usados para la hidrogenación hasta 1,6-hexandiol. Además fue sorprendente que
- 35
- 40 adicionando glicerina después de al menos una etapa de esterificación el rendimiento de productos valiosos de C6 como 1,6-hexandiol y/o caprolactona pudiera incrementarse. En tal caso también fue sorprendente que no se generaran productos de descomposición de la glicerina que pueden conducir a problemas en los otros pasos de proceso, ya sea debido a acumulaciones o sea debido a componentes que tienen efecto tóxico o porque representan componentes secundarios en 1,6-hexandiol y/o caprolactona.
- 45
- Al menos una esterificación del proceso de la invención se realiza en presencia de un catalizador que contiene un metal de transición; de otra manera, la esterificación puede realizarse sin adición de catalizadores; preferiblemente bajo el efecto de catalizadores. Como alcoholes con 1 a 10 átomos de C se consideran preferiblemente alcoholes con 1 a 8 átomos de C, particularmente preferible alcoholes con 1 a 3 átomos de C. En principio también se consideran dioles tales como butandiol o pentandiol.
- 50
- Los alcoholes industrialmente preferidos que van a usarse para la esterificación son metanol, n- o i-butanol y muy particularmente preferible metanol.

En el caso de la esterificación con metanol el procedimiento es obtener en la etapa de destilación (c) una fracción de metil carboxilato esencialmente libre de 1,4-ciclohexandioles en la cabeza de la columna y una fracción de fondo que contiene los componentes con altos puntos de ebullición y los 1,4-ciclohexandioles y la fracción de éster metílico de ácido carboxílico sigue usándose según el paso (d). Además, existe la posibilidad de variar el proceso de la invención de tal modo que una parte de la fracción de éster metílico de ácido carboxílico también se utilice para producir ϵ -caprolactona.

En el caso de la esterificación con un alcohol particularmente preferido que tiene 1 a 3 átomos de C, el proceso de la invención se ilustra en general como sigue, como una variante A (en cuyo caso los términos por la cabeza y como fondos significan respectivamente el retiro arriba o abajo de la alimentación). Las figuras 1 y 3 reproducen el proceso de la invención según la variante A, en cuyo caso se ilustra tanto la utilización adicional según el paso e) de la fracción que contiene esencialmente 1,4-ciclohexanol surgida paso c), como también la separación por destilación que sigue al paso c) de una corriente que contiene esencialmente éster de ácido 6-hidroxicaproico y su procesamiento adicional hasta caprolactona. En el caso de un procesamiento adicional de la corriente que contiene esencialmente éster de ácido 6-hidroxicaproico en caprolactona, el proceso de la invención puede operarse según la variante B. La figura 2 indica el proceso de la invención según la variante B.

Variante A

Tal como se representa en la figura 1, la solución de ácidos dicarboxílicos (SDC), opcionalmente después de retirar el agua, junto con un alcohol de C₁ a C₃, preferiblemente metanol, se alimenta al reactor de esterificación R₁ en el que se esterifican los ácidos carboxílicos. La mezcla de esterificación resultante pasa luego a la columna K₁, en la que el exceso de alcohol (ROH), el agua y los componentes con bajo punto de ebullición (BE) se destilan por la cabeza y la mezcla de ésteres (ME) se saca como fondo y se alimenta a la columna K₂. En esta columna la ME se fracciona en una fracción de ésteres (FE) esencialmente libre de 1,4-ciclohexandioles y en una fracción de fondo que consiste en componentes de alto punto de ebullición (AE) y cis- y trans-1,4-ciclohexandioles (1,4-CHDO), lo cual se sigue procesando opcionalmente según la etapa f) del proceso de la invención. La fracción de ésteres se hidrogena a continuación en la hidrogenación catalítica R₂ hasta 1,6-hexandiol, que se somete a destilación purificadora en la columna K₄.

Del proceso de la invención puede obtenerse adicionalmente ϵ -caprolactona. Para este propósito se modifica el proceso según la variante A tal como sigue: la fracción de ésteres de la columna K₂ pasa a otra columna de fraccionamiento K₃ en la que se separa la fracción de ésteres en un producto de cabeza que consiste esencialmente de diéster adipico (ADE), preferiblemente adipato de dimetilo; y un producto de fondo que consiste esencialmente en éster 6-hidroxicaproico (HCE), preferiblemente 6-hidroxicaproato de metilo.

La fracción de éster 6-hidroxicaproico del producto de fondo de la columna de fraccionamiento K₃ puede someterse en el reactor R₃ a un tratamiento térmico por encima de 100 °C, generalmente 150 a 350°C, preferentemente 200 a 300 °C a presión reducida, por ejemplo 900 a 10 mbar, preferentemente 300 a 20 mbar; esto conduce a la ciclación del éster con la formación de ϵ -caprolactona, que puede someterse a destilación purificadora en la columna K₅.

Variante B:

Según esta variante, se combina la destilación de las columnas K₂ y K₃ para dar una etapa de destilación.

Según la figura 2, la mezcla de ésteres (ME) obtenida mediante esterificación con alcoholes que tienen 1 a 3 átomos de carbono, preferiblemente metanol, se somete a destilación de fraccionamiento y se obtiene el éster adipico, preferiblemente adipato de dimetilo, en una salida lateral superior, y el éster 6-hidroxicaproico, preferentemente el 6-hidroxicaproato de metilo se obtiene en una salida lateral inferior; y como fondo se obtienen los 1,4-ciclohexandioles así como otros componentes oligoméricos con alto punto de ebullición. La fracción de fondo sigue procesándose según la etapa f).

Las fracciones de ésteres de ácido adipico y de ácido 6-hidroxicaproico se procesan luego tal como se describe en la figura 1.

El proceso de la invención para la variante A se ilustra particularmente en lo sucesivo por medio de la figura 3. Las condiciones de reacción se aplican igualmente para las otras variantes.

Los pasos de proceso en la figura 3 se subdividen en etapas, en cuyo caso las etapas 2, 3, 4, 5, 6, 7 son esenciales para el proceso, las etapas 8, 9, 10 son opcionales para el incremento del rendimiento, cuando sea necesario y las etapas 3 y 4 así como 6 y 7 también pueden combinarse. La etapa 11 es opcional, pero es práctica para incrementar la economía del proceso. Si la caprolactona también va a producirse con la fracción de éster 6-hidroxicaproico obtenida durante el proceso según la invención, los pasos 12-14 también son esenciales.

La solución de ácidos dicarboxílicos (SDC) es en general una solución acuosa con un contenido de agua de 20 a 80 %. Puesto que una reacción de esterificación representa una reacción de equilibrio en la que se genera agua, es práctico, principalmente durante la esterificación con, por ejemplo, metanol, retirar el agua presente antes de la reacción, ante todo si durante la reacción de esterificación no es posible retirar el agua, por ejemplo de manera no azeotrópica. La deshidratación en la etapa 1 puede efectuarse, por ejemplo, con un sistema de membrana, o preferiblemente mediante un equipo técnico de destilación en el cual a 10 hasta 250°C, preferible 20 a 200°C, particularmente 30 a 200°C y una presión de 1 a 1 500 mbar, preferible 5 a 1 100 mbar, particularmente preferible 20 a 1 000 mbar se separan: agua por la cabeza y ácidos monocarboxílicos, ácidos dicarboxílicos superiores y 1,4-ciclohexandioles por el fondo. La temperatura de fondo se selecciona en tal caso de modo preferido de tal manera que el producto de fondo pueda sacarse líquido. El contenido de agua en el fondo de la columna puede ser de 0,01 a 10 % en peso, preferible de 0,01 a 5 % en peso, particularmente preferible de 0,01 a 1 % en peso.

La separación del agua puede efectuarse de tal manera que se obtenga agua preponderantemente libre de ácido o los ácidos monocarboxílicos inferiores – esencialmente ácido fórmico – contenidos en la SDC pueden destilarse en gran parte con el agua para que éstos no enlacen alcohol de esterificación en la esterificación.

A la corriente de ácidos carboxílicos de la etapa 1 se mezcla alcohol ROH con 1 a 10 átomos de C. En tal caso pueden usarse metanol, etanol, propanol o iso-propanol o mezclas de los alcoholes, pero preferiblemente metanol. La proporción de mezcla alcohol a corriente de ácidos carboxílicos (proporción de masa) puede ser de 0,1 a 50, preferiblemente de 0,2 a 40, particularmente preferible 0,5 a 30.

Esta mezcla pasa como un material fundido o como solución al reactor de la etapa 2 en el que se esterifican los ácidos carboxílicos con el alcohol. La reacción de esterificación puede realizarse a 50 a 400°C, preferible 70 a 300°C, particularmente preferible 90 a 200°C. Puede aplicarse una presión externa; preferiblemente, la esterificación se realiza a presión propia del sistema de reacción. Como aparato de esterificación en tal caso puede usarse un tanque con dispositivo para revolver o un tubo de flujo o pueden aplicarse varios de cada uno. También es posible una columna de reacción en la que se hacen reaccionar entre sí, en contracorriente, la solución de ácidos carboxílicos y el alcohol de tal modo que la SDC se introduce en la parte superior de la columna de reacción y desciende; el alcohol, la mayoría de las veces en estado gaseoso, se introduce desde abajo y se eleva. Por la cabeza se saca el exceso de alcohol junto con el agua de reacción, por el fondo los ácidos carboxílicos esterificados. El tiempo de residencia necesario para la esterificación se encuentra entre 0,3 y 10 horas, preferible 0,5 a 5 horas. La reacción de esterificación puede transcurrir sin adición de un catalizador, pero se prefiere adicionar un catalizador para incrementar la velocidad de reacción. En tal caso puede tratarse de un catalizador disuelto homogéneo o de un catalizador sólido. Como catalizadores homogéneos pueden mencionarse, por ejemplo, ácido sulfúrico, ácido fosfórico, ácido clorhídrico, ácidos sulfónicos como ácido p-toluensulfónico, heteropoliácidos como ácido wolframatofosfórico o ácidos de Lewis como, por ejemplo, compuestos de aluminio, vanadio, titanio, boro. Se prefieren ácidos minerales, principalmente ácido sulfúrico. Si se emplea una columna de reacción, una variante preferida es emplear catalizadores que contienen elementos como, por ejemplo, Ti, Zr, V, Hf, Al, Sn. En tal caso se prefiere además garantizar una parte de la reacción de modo autocatalítico y el resto de modo catalítico. La proporción de peso de catalizador homogéneo al material fundido de ácidos carboxílicos es por lo regular de 0,0001 a 0,5, preferible de 0,001 a 0,3.

Como catalizadores sólidos son adecuados materiales ácidos o superácidos, por ejemplo óxidos metálicos ácidos y superácidos tales como SiO₂, Al₂O₃, SnO₂, ZrO₂, filosilicatos o zeolitas que, para reforzar el ácido, pueden fortificarse con residuos de ácido mineral como sulfato o fosfato, o intercambiadores orgánicos de iones con grupos de ácido sulfónico o de ácidos carboxílicos. Los catalizadores sólidos pueden disponerse como lecho sólido o emplearse como suspensión.

El agua formada durante la reacción se retira convenientemente de manera continua, por ejemplo mediante una membrana o por destilación.

La totalidad de la conversión de los grupos carboxilo presentes en el material fundido de ácidos carboxílicos se establece con el número ácido (mg KOH/g) medido después de la reacción. Descontando el ácido adicionado opcionalmente como catalizador, es de 0,01 a 50, preferible de 0,1 a 10. En tal caso no todos los grupos carboxilo presentes en el sistema deben presentarse como éster del alcohol empleado, sino que una parte puede presentarse en forma de ésteres diméricos u oligoméricos, por ejemplo, con el extremo OH del ácido hidroxipropico.

La mezcla de esterificación se alimenta a la etapa 3, preferible a una columna de destilación. Si como catalizador para la reacción de esterificación se ha empleado un ácido disuelto, la mezcla de esterificación se neutraliza de manera conveniente con una base, en cuyo caso por equivalente ácido del catalizador se adicionan 1 a 1,5 equivalentes de base. Como bases por lo regular se usan óxidos, carbonatos, hidróxidos o alcoholatos de metal alcalino o alcalino-térreo, o aminas en sustancia o disueltos en el alcohol de esterificación.

Si durante la esterificación del proceso de invención mediante un catalizador, el cual contiene al menos un elemento de los grupos 3 - 14, el número ácido se encuentra por debajo de 1 mg de KOH/g, preferible por debajo de 0,2, muy

preferiblemente por debajo de 0,1, entonces antes de la entrada de la corriente de producto a una columna de la etapa 3, pero a más tardar de la etapa 4 se adiciona glicerina. La glicerina se emplea en cantidades de 0,01 a 20 % en peso, preferible de 0,05 a 5 % en peso, particularmente preferible de 0,1 a 3 % en peso, respecto de la corriente que va a destilarse. También puede emplearse en forma de mezclas, en forma pura o también en forma disuelta.
5 Son solventes adecuados, por ejemplo, agua, el alcohol de esterificación, preferiblemente metanol, además glicoles o éteres de glicol o tetrahidrofurano.

Si en la etapa 3 se usa una columna, la alimentación a la columna se efectúa preferiblemente entre la corriente de la cabeza y la del fondo. Por la cabeza, a presiones de 1 a 1 500 mbar, preferible 20 a 1 000 mbar, particularmente preferible 40 a 800 mbar y temperaturas entre 0 y 150°C, preferible 15 y 90°C y principalmente 25 y 75°C se saca el exceso de alcohol de esterificación ROH, agua así como los ésteres correspondientes del ácido fórmico, ácido acético y ácido propiónico. Esta corriente puede quemarse o preferiblemente seguir procesándose en la etapa 11.
10

Como fondo se obtiene una mezcla de ésteres que se compone de manera preponderante de los ésteres del alcohol ROH empleado con ácidos dicarboxílicos como ácido adípico y ácido glutárico, ácidos hidroxicarboxílicos como ácido 6-hidroxicaproico y ácido 5-hidroxi-valérico, así como de oligómeros y 1,4-ciclohexandioles libres y esterificados. Puede ser práctico permitir un contenido residual de agua y/o alcohol ROH, para cada caso de hasta 4 % en peso en la mezcla de ésteres. Las temperaturas de fondo son de 70 a 250°C, preferible de 80 a 220°C, particularmente preferible de 100 a 190°C.
15

La corriente liberada en gran parte de agua y alcohol de esterificación ROH se alimenta de la etapa 3 a la etapa 4. En tal caso se trata de una columna de destilación en la cual se efectúa la alimentación entre los componentes con bajo punto de ebullición y los componentes con alto punto de ebullición. La columna es operada a temperaturas de 10 a 300 °C, preferible de 20 a 270 °C, particularmente preferible de 30 a 250 °C y presiones de 1 a 1000 mbar, preferible de 5 a 500 mbar, particularmente preferible de 10 a 200 mbar.
20

La fracción de la cabeza se compone de manera preponderante de agua residual y alcohol residual ROH, ésteres del alcohol ROH con ácidos monocarboxílicos, preponderantemente ésteres de ácidos carboxílicos de C₃ a C₆ con ácidos hidroxicarboxílicos, como ácido 6-hidroxicaproico, ácido 5-hidroxi-valérico así como, ante todo los diésteres con ácidos dicarboxílicos como ácido adípico, ácido glutárico y ácido succínico, 1,2-ciclohexandioles, caprolactona y valerolactona. Esta fracción de la cabeza esencialmente libre de 1,4-CHDO, preferiblemente menos de 0,2 % en peso de 1,4-CHDO, particularmente preferible menos de 0,1 % en peso de 1,4-CHDO.
25

Los componentes mencionados pueden retirarse por la cabeza o en otra forma de realización separarse en la columna de la etapa 4 en una corriente de cabeza que contiene preponderantemente agua residual y alcohol residual así como los componentes mencionados con anterioridad que tienen 3 a 5 átomos de C y una corriente lateral que contiene preponderantemente los componentes de los ésteres de C₆ mencionados con anterioridad. La corriente que contiene los ésteres de los ácidos de C₆, ya sea como corriente de cabeza total o bien sea como corriente lateral, puede pasar entonces, según cuánta caprolactona deba prepararse en el proceso de la invención – sin producción de caprolactona – completamente a la hidrogenación (etapa 5), aunque opcionalmente también puede alimentarse en parte o como corriente total a la etapa 12.
30
35

Los componentes con punto de ebullición alto de la corriente de la etapa 4, que se compone preponderantemente de 1,4-ciclohexandioles o sus ésteres, ésteres diméricos u oligoméricos así como de componentes poliméricos de la SDC no definidos hasta ahora en detalle, se separan por la sección de arrastre de la columna de la etapa 4. Estos pueden producirse juntos o de tal manera que se separen los 1,4-hexandioles preponderantemente por una corriente lateral de la columna en la parte de arrastre y el resto por el fondo. Los 1,4-ciclohexandioles obtenidos de esta manera pueden usarse, por ejemplo, como material de partida para sustancias activas. Cuando el rendimiento de los ésteres de C₆ deseados según el proceso de la invención es suficientemente alto, se suprimen las etapas 8, 9 y 10. Pero si las etapas previas descritas no se configuran de acuerdo con la invención, es decir, si la esterificación no se realiza con un catalizador que contiene al menos un elemento de los grupos 3 - 14, seguida de una adición de glicerina, entonces las etapas 8 a 10 son indispensables.
40
45

Para este fin, en el proceso de la invención el producto de fondo de la etapa 4 se somete a una reacción más de esterificación. Puesto que en esta etapa 8 de manera muy predominante los ésteres oligoméricos se convierten en ésteres monoméricos por medio de un alcohol y un catalizador, esta etapa también se denomina "etapa de transesterificación".
50

Para esto, en la etapa 8 la fracción de ésteres diméricos y oligoméricos del ácido adípico y del ácido hidroxicaproico reacciona con más cantidades del alcohol ROH, preferentemente metanol, en presencia del catalizador que contiene al menos un elemento de los grupos 3 - 14. La proporción de peso de alcohol ROH y la corriente de fondo de la etapa 4 está entre 0,1 a 20, preferible 0,5 a 10, particularmente preferible 1 a 5. Como catalizadores son adecuados compuestos o complejos, por ejemplo, de aluminio, de estaño, de antimonio, circón o titanio, tales como acetilacetato de circón o tetraalquiltitanato como tetraisopropiltitanato, que se aplican en concentraciones de 1 a
55

10 000 ppm, preferible 50 a 6 000 ppm, particularmente preferible 100 a 4 000 ppm. Particularmente se prefieren compuestos de titanio.

5 La transesterificación puede realizarse por lotes o de manera continua, en un reactor o en varios reactores, en tanques con agitación o reactores de tubo, conectados en serie, o en una columna de reacción a temperaturas entre 100 y 300°C, preferible 120 a 270 °C, particularmente preferible 140 a 240 °C y las propias presiones establecidas en tal caso. Los tiempos de residencia necesarios se encuentran en 0,5 a 10 horas, preferible en 1 a 4 horas.

10 La descarga de reacción de la etapa 8 se libera del exceso de ROH en una destilación subsiguiente (etapa 9), y en el caso de ROH = metanol, el metanol se separa por la cabeza. Según la invención, antes de la entrada de la corriente de producto a una columna de la etapa 9, pero a más tardar a la etapa 10, se adiciona glicerina. La glicerina se emplea en cantidades de 0,01 a 20 % en peso, preferible 0,05 a 5 % en peso, particularmente preferible 0,1 a 3 % en peso respecto de la corriente que va a destilarse. También puede emplearse en forma de mezclas, en forma pura o también en forma disuelta. Los solventes adecuados son, por ejemplo, agua, el alcohol de esterificación, preferible metanol, además glicoles o éteres de glicol o tetrahidrofurano.

15 En la etapa 9, la columna se opera de tal modo que la alimentación a la columna se efectúa preferiblemente entre la corriente de la cabeza y la corriente de fondo.

Por la cabeza, a presiones de 1 a 1 500 mbar, preferible 20 a 1 000 mbar, particularmente preferible 40 a 800 mbar y temperaturas entre 0 y 150°C, preferible 15 y 90°C y principalmente 25 y 75°C se saca el exceso de alcohol de esterificación y se recicla a la etapa 11 o a la etapa 2 o etapa 8.

20 La corriente de fondo de la etapa 9 se transfiere a la etapa 10, igualmente una columna de destilación. Esta es una columna de destilación en la que la alimentación se efectúa entre los componentes con bajo punto de ebullición y los componentes con alto punto de ebullición. La columna es operada a temperaturas de 10 a 300 °C, preferiblemente 20 a 270°C, particularmente preferible de 30 a 250 °C y presiones de 1 a 1000 mbar, preferible 5 a 500 mbar, particularmente preferible 10 a 200 mbar.

25 Por la cabeza se obtiene esencialmente una mezcla de diéster de ácido adípico y éster de ácido 6-hidroxicaproico, en el fondo están contenidos de manera preponderante 1,4-ciclohexandioles y componentes con alto punto de ebullición en mayor parte, así como la glicerina adicionada. El producto de cabeza de la etapa 10 puede alimentarse a la etapa 4 o a la etapa 12.

30 Con el procedimiento de la invención pueden obtenerse las unidades de ácido adípico y de ácido 6-hidroxicaproico presentes en la SDC en rendimientos más altos y con esto incrementar los rendimientos de 1,6-hexandiol y caprolactona. El proceso de la invención actúa incrementando el rendimiento principalmente del éster de 6-ácido hidroxicaproico. De esta manera el rendimiento de los ésteres de C₆ monoméricos puede incrementarse, por ejemplo, en 5 a 25 %.

35 Las etapas 3 y 4 pueden combinarse, principalmente si solo se procesan cantidades más pequeñas. Para esto la corriente de ésteres de C₆ puede obtenerse en una destilación fraccionada, realizada por lotes, sin que a su vez los 1,4-ciclohexandioles pasen a la corriente conducida hacia la hidrogenación.

Si después del proceso solo debe procesarse 1,6-hexandiol, el producto de cabeza o el de la salida lateral de la etapa 4 opcionalmente junto con el producto de cabeza de la etapa 10, directamente, sin más purificación, reaccionan en una hidrogenación.

40 La hidrogenación se efectúa catalíticamente o bien en la fase gaseosa o en la fase líquida. Como catalizadores se consideran en principio todos los catalizadores homogéneos y heterogéneos adecuados para la hidrogenación de los grupos carbonilo tales como metales, óxidos de metal, compuestos metálicos o mezclas de los mismos. Ejemplos de catalizadores homogéneos se describen en H. Kropf, Houben-Weyl, Methoden der Organischen Chemie (Métodos de la química orgánica), tomo IV/1c, editorial Georg Thieme Verlag, Stuttgart, 1980, páginas 45 a 67, y ejemplos de catalizadores heterogéneos se describen en Houben-Weyl, Methoden der Organischen Chemie, tomo IV/1c, páginas 16 a 26.

Preferiblemente se usan catalizadores que contienen uno o varios de los elementos de los subgrupos I y VI a VIII del sistema periódico de los elementos, preferible cobre, cromo, molibdeno, manganeso, renio, rutenio, cobalto, níquel y paladio, particularmente preferible cobre, cobalto o renio.

50 Los catalizadores pueden componerse solo de componentes activos o pueden aplicarse a soportes. Como materiales de soporte son adecuados, por ejemplo, Cr₂O₃, Al₂O₃, SiO₂, ZrO₂, TiO₂, ZnO₂, BaO y MgO o mezclas de los mismos.

- Se prefiere usar catalizadores heterogéneos, que se emplean o bien dispuestos en lecho sólido, o bien como suspensión. La hidrogenación se realiza en la fase gaseosa y sobre catalizador dispuesto en lecho sólido; en general se aplican temperaturas de 150 a 300°C a presiones de 1 a 50 bar. En tal caso se usa al menos tanto hidrógeno como agente de hidrogenación y gas portador que las sustancias de partida, los productos intermedio y los productos nunca se vuelven líquidos durante la reacción.
- 5 Si la hidrogenación en la fase líquida se efectúa con catalizador dispuesto en lecho sólido o suspendido, entonces se realiza en general a temperaturas entre 100 y 350°C, preferible 120 y 300°C y presiones de 30 a 350 bar, preferible 40 a 300 bar.
- 10 La hidrogenación puede realizarse en un reactor o en varios reactores conectados en serie. La hidrogenación en fase líquida sobre un lecho sólido puede realizarse tanto en procedimiento de flujo hacia arriba como también de flujo hacia abajo. Según una modalidad preferida se usan varios reactores, en cuyo caso en el primer reactor se hidrogena la parte preponderante de los ésteres y el primer reactor se opera preferiblemente con circulación de líquido para disipar calor y el o los reactores siguientes se operan preferiblemente sin circulación para completar la conversión.
- 15 La hidrogenación puede efectuarse de modo discontinuo, preferiblemente continuo.
- La descarga de hidrogenación consiste esencialmente de 1,6-hexandiol y del alcohol ROH. Otros componentes son, ante todo, si se ha empleado la corriente total de componentes con bajo punto de ebullición de la etapa 4, 1,5-pentandiol, 1,4-butandiol, 1,2-ciclohexandioles así como cantidades pequeñas de monoalcoholes con 1 a 6 átomos de C y agua.
- 20 La descarga de hidrogenación se separa en la etapa 6, por ejemplo un sistema de membrana o preferible una columna de destilación, en el alcohol ROH, el cual contiene adicionalmente la gran parte de los otros componentes con bajo punto de ebullición y una corriente que contiene de manera preponderante 1,6-hexandiol además de 1,5-pentandiol y los 1,2-ciclohexandioles. En tal caso se establecen a una presión de 10 a 1 500 mbar, preferible 30 a 1 200 mbar, particularmente preferible 50 a 1 000 mbar temperaturas de cabeza de 0 a 120°C, preferible 20 a 100°C, particularmente preferible 30 a 90°C así como temperaturas de fondo de 100 a 270°C, preferible 140 a 260°C, particularmente preferible 160 a 250°C. La corriente de material con bajo punto de ebullición o bien puede reciclarse directamente a la esterificación de la etapa 2, o bien puede pasar a la etapa 8 o a la etapa 11.
- 25 La corriente de materia que contiene 1,6-hexandiol se purifica en la etapa 7 en una columna. En tal caso se separan por la cabeza 1,5-pentandiol, los 1,2-ciclohexandioles así como otros componentes con bajo punto de ebullición eventualmente presentes. Si los 1,2-ciclohexandioles y/o 1,5-pentandiol se obtienen como productos de valor, entonces estos pueden separarse en otra columna. Por el fondo se descargan los componentes con alto punto de ebullición eventualmente presentes. 1,6-Hexandiol se retira con una pureza de al menos 99 % de una corriente lateral de la columna. En tal caso se establecen a presiones de 1 a 1 000 bar, preferible 5 a 800 mbar, particularmente preferible 20 a 500 mbar, temperaturas de cabeza de 50 a 200°C, preferible 60 a 150°C y temperaturas de fondo de 130 a 270°C, preferible 150 a 250°C.
- 30 Si solo deben producirse cantidades más pequeñas de 1,6-hexandiol, entonces las etapas 6 y 7 también pueden combinarse en una destilación fraccionada discontinua.
- 35 Con el fin de operar el proceso de la invención de una manera tan económica como posible, es práctico recuperar el alcohol de esterificación ROH y usarlo siempre de nuevo para la esterificación. Para esto, la corriente que contiene de manera preponderante el alcohol ROH de la etapa 3 y/o 6 es ventajoso procesarla en la etapa 11. Para esto se usa ventajosamente una columna en la que los componentes que hierven más fácil que el alcohol ROH se retiran por la cabeza, agua y componentes que hierven más alto que el alcohol ROH, se separan por el fondo del alcohol ROH que se obtiene en una corriente lateral. La columna es operada de modo conveniente a 500 a 5 000 mbar, preferible a 800 a 3 000 mbar.
- 40 Una variante de proceso preferida prevé además de la producción de 1,6-hexandiol también la obtención de caprolactona. Con este fin, para la producción de caprolactona se emplea la corriente que contiene de manera predominante ésteres de los ácidos de C₆. Para este fin, esta corriente se separa en la etapa 12, una columna de destilación, en una corriente que contiene preponderantemente éster de ácido adípico la cual contiene los 1,2-ciclohexandioles presentes, por la cabeza y en una corriente que contiene preponderantemente éster de ácido 6-hidroxycaproico la cual no contiene 1,2-ciclohexandioles, por el fondo. La columna es operada a presiones de 1 a 500 mbar, preferible 5 a 350 mbar, particularmente preferible 10 a 200 mbar y temperaturas de fondo de 80 a 250°C, preferible 100 a 200°C, particularmente preferible 110 a 180°C. Las temperaturas de cabeza se ajustan en tal caso de manera correspondiente.
- 45
- 50

Es importante para una pureza alta y rendimiento alto de caprolactona la separación de los 1,2-ciclohexandioles del éster de ácido hidroxicaproico, puesto que estos componentes forman entre sí azeotropos. En esta etapa 12 no era previsible que la separación de los 1,2-ciclohexandiol y del éster de ácido hidroxicaproico se logre completamente, ante todo si como éster se emplea preferiblemente el éster metílico.

- 5 La corriente de fondo que contiene éster de ácido 6-hidroxicaproico de la etapa 12 se convierte en la etapa 13 de una manera conocida per se, o bien en fase gaseosa, o bien en fase líquida, en alcohol y caprolactona. Se prefiere la fase líquida.

10 La reacción se realiza sin catalizador o, sin embargo, preferiblemente en presencia de n catalizador. Como catalizadores son adecuados los catalizadores ácidos o básicos que pueden presentarse de modo disuelto homogéneo o heterogéneo. Ejemplos son hidróxidos, óxidos, carbonatos, alcoxilatos o carboxilatos de metal alcalino y metal alcalino-térreo, ácidos como ácido sulfúrico o ácido fosfórico, ácidos orgánicos como ácidos sulfónicos o ácidos mono- o dicarboxílicos, o sales de las sales mencionadas con anterioridad, ácidos de Lewis, preferiblemente del grupo principal III y IV del subgrupo I a VIII del sistema periódico de los elementos.

15 Preferiblemente se usan los mismos catalizadores que se emplean también en la etapa 8 ya que la corriente de descarga con alto punto de ebullición de la etapa 13 contiene unidades de ácido hidroxicaproico oligoméricas que pueden reutilizarse ventajosamente por la etapa 8. Si se emplea un catalizador heterogéneo, entonces la velocidad espacial del catalizador es usualmente de 0,05 a 5 kg de reactante /l de catalizador por hora. En el caso de catalizadores homogéneos, el catalizador se adiciona preferiblemente a la corriente de reactante. En tal caso, la concentración es usualmente de 10 a 10000 ppm, preferible 50 a 5000 ppm, particularmente preferible 100 a 1000 ppm. La reacción se realiza usualmente a 150 a 400°C, preferible 180 a 350°C, particularmente preferible 190 a 330°C y presiones de 1 a 1020 mbar, preferible 5 a 500 mbar, particularmente preferible 10 a 200 mbar.

En algunos casos es ventajoso realizar la reacción de ciclación en presencia de mono-, di- o polioles con alto punto de ebullición como, por ejemplo, decanol, undecanol, 1,4-butandiol, 1,5-pentandiol, 1,6-hexandiol, 1,4-ciclohexandioles o glicerina.

- 25 Estos alcoholes o polioles con alto punto de ebullición se cargan inicialmente o se adicionan a la mezcla de reacción, respectivamente en concentraciones de 1 y 20000 ppm, preferible 10 a 4000 ppm, particularmente preferible 50 a 2000 ppm.

30 Si la ciclación se realiza en la fase líquida, los productos de reacción se retiran en forma de gas de la mezcla de reacción, de manera predominante alcohol de esterificación ROH y caprolactona. Es ventajosa una columna agregada al recipiente de reacción en la que el reactante que aún no se ha convertido puede mantenerse en el sistema de reacción y por la cabeza se saca el alcohol y la caprolactona. En tal caso, la condensación de la corriente de producto puede efectuarse de tal modo que se condensa de modo fraccionado; es decir, primero preponderantemente caprolactona, luego el alcohol de esterificación. Obviamente también puede obtenerse solo el alcohol por la cabeza y, por el contrario, la caprolactona en una corriente lateral. La corriente de alcohol puede reciclarse a la etapa 2, 8 o 11. El producto de fondo de la ciclación puede descargarse a la etapa 8.

40 La corriente de producto caprolactona de la etapa 13 se sigue procesando en la etapa 14. En tal caso puede tratarse de una o de varias columnas. Si se usa una columna, entonces por la cabeza se separan: el alcohol de esterificación aún presente opcionalmente, así como otros componentes de C₁ a C₆ con bajo punto de ebullición; por la corriente lateral caprolactona pura y por el fondo éster de ácido hidroxicaproico opcionalmente aún no convertido, el cual se reintroduce.

45 Se obtiene caprolactona de alta pureza si en la etapa 14 los mencionados componentes con bajo punto de ebullición se alimentan por la cabeza a una primera columna, caprolactona y otros componentes con alto punto de ebullición se alimentan por el fondo a una segunda columna, donde la caprolactona se saca por la cabeza. Si la corriente de caprolactona a obtener está solo en cantidades más pequeñas, entonces la caprolactona puede obtenerse con una columna mediante destilación fraccionada por lotes.

Las destilaciones se realizan a temperaturas de fondo de 70 a 250°C, preferible 90 a 230°C, particularmente preferible 100 a 210°C y presiones de 1 a 500 mbar, preferible 5 a 200 mbar, particularmente preferible 10 a 150 mbar.

- 50 Según el proceso de la invención se logran rendimientos de 1,6-hexandiol y caprolactona respectivamente de más de 95 %, a purezas de más de 99 %.

El proceso se ilustra en detalle por medio de los siguientes ejemplos. Los ejemplos de la serie 1 se basan en la esterificación en un tubo de flujo con ácido sulfúrico como catalizador y la serie se subdivide en inventivo y no inventivo. Los ejemplos de la serie 2 se basan en una esterificación en una columna de reacción.

Ejemplos Serie 1**Ejemplo a (ejemplo comparativo):**

Etapa 1: (deshidratación)

5 0,1 kg/h de solución de ácido dicarboxílico (ácido adípico, ácido 6-hidroxicaproico, 1,4-ciclohexandioles, ácido glutárico, ácido 5-hidroxivalérico, ácido fórmico, agua) se destilaron en un equipo de destilación (columna de platos de campana de tres platos con circuito de calefacción de aceite externo, temperatura de aceite 150°C, volumen de plato cada uno cerca de 25 ml, alimentación por los platillos de campana) con una columna de empaque aleatorio agregada (aproximadamente 4 platos teóricos, sin reflujo en la cabeza). Como producto de cabeza se obtuvieron 10 0,045 kg/h con un contenido de ácido fórmico en agua de aproximadamente 3 %. En la corriente de fondo (total 6 kg) el contenido de agua fue de aproximadamente 0,4 %.

Etapa 2: (Esterificación)

5,5 kg de la corriente de fondo de la etapa 1 se hicieron reaccionar con 8,3 kg de metanol y 14 g de ácido sulfúrico a aproximadamente 120°C en un tubo de flujo con un tiempo de residencia de aproximadamente 3 horas. El número ácido de la descarga descontando el ácido sulfúrico fue de aproximadamente 10 mg KOH/g.

15 Etapa 3:

En una columna se destilo la corriente de esterificación de la etapa 2, de la cual se había separado el ácido sulfúrico (1015 mbar, 65°C temperatura de cabeza, a 125°C Temperatura de fondo). Por la cabeza se sacaron 7,0 kg. Como producto de fondo se obtuvieron 6,8 kg.

Etapa 4: (separación de 1,4-ciclohexandiol)

20 En una columna empacada aleatoriamente de 50 cm se destiló de modo fraccionado la corriente de fondo de la etapa 3 (1 mbar, 70-90°C temperatura de cabeza, a 180°C temperatura de fondo). En el fondo se encontraron, además de componentes desconocidos con alto punto de ebullición, ésteres diméricos y oligoméricos a base de ácido adípico y ácido 6-hidroxicaproico así como los 1,4-ciclohexandioles.

25 Como componentes con bajo punto de ebullición se destilaron 0,6 kg (1,2-ciclohexandioles, valerolactona, éster metílico de ácido 5-hidroxivalérico, éster dimetílico de ácido glutárico, éster dimetílico de ácido succínico, entre otros); como fracción que contiene preponderantemente éster dimetílico de ácido adípico y éster metílico de ácido 6-hidroxicaproico se obtuvieron 4,3 kg.

Etapa 5: (Corriente parcial de hidrogenación)

30 2,7 kg de mezcla de ésteres de C₆ de la etapa 4 se hidrogenaron continuamente en un reactor de 25 ml sobre un catalizador (catalizador, 70 % en peso de CuO, 25 % en peso de ZnO, 5 % en peso de Al₂O₃, el cual se había activado previamente en la corriente de hidrógeno a 180°C, condiciones de hidrogenación: alimentación 20 g/h, sin circulación, 220 bar, 220°C). La conversión de éster fue de 99,5 %, la selectividad de 1,6-hexandiol fue de más de 99 %.

Etapa 6 y 7: (Purificación de hexandiol)

35 2,5 kg de la descarga de hidrogenación de la etapa 5 se destilaron de modo fraccionado (alambique con columna empacada aleatoriamente de 70 cm, agregada, proporción de reflujo 2). A 1013 mbar se destilaron 0,5 kg de metanol y después de aplicar vacío (20 mbar) se destilaron predominantemente los 1,2-ciclohexandioles y 1,5-pentandiol. Después (p. de e. 146°C) se destiló 1,6-hexandiol con una pureza de 99,8 %.

Etapa 8:

40 2,9 kg de la descarga de fondo de la etapa 4 se mezclaron con 3,8 kg de metanol y 3,8 g de tetra-*i*-propiltitanato y se reaccionaron continuamente en un reactor de tubo de 1 m de largo, capacidad de 440 ml, que estaba lleno con anillos V2A de 3 mm. El tiempo de residencia promedio fue de aproximadamente 2 h.

Etapa 9:

45 La descarga de la etapa 8 se destilo de modo fraccionado de manera análoga al equipo descrito en la etapa 3. A 65°C de temperatura de cabeza se destilaron 3,5 kg (preponderantemente metanol). En el fondo quedaron 2,2 kg.

Etapa 10:

5 La corriente de fondo de la etapa 9 se destiló continuamente en una columna. La alimentación (80 g/h) se suministró por encima del fondo. En la cabeza el destilado obtenido se recicló parcialmente (proporción de reflujo 1,3:1). El nivel de fondo se mantuvo constante por medio de una válvula y descarga continua del fondo. El equipo de destilación operaba en las siguientes condiciones: presión 18 mbar, temperatura de fondo 180 °C, temperatura de cabeza 110 °C. El destilado obtenido (35 g/h) consistió principalmente de éster metílico de ácido 6-hidroxicaproico (48 % en peso) y éster dimetílico de ácido adípico (29 % en peso). Los componentes con alto punto de ebullición se componían principalmente, entre otros, de componentes desconocidos, 1,4-ciclohexandioles y ésteres oligoméricos a base de ácido 6-hidroxicaproico y ácido adípico. El rendimiento de éster metílico de ácido 6-hidroxicaproico de la etapa 10 fue de 65% y 99 % de éster dimetílico de ácido adípico respecto de la fracción de ésteres monoméricos en el fondo de la etapa 9.

Etapa 11:

15 7 kg del producto de cabeza de la etapa 3 se destilaron de modo fraccionado en una columna empacada aleatoriamente de 20 cm a 1015 mbar. Se obtuvieron 0,8 kg de fracción de primera corrida a 59 - 65°C de temperatura de cabeza, la cual contenía preponderantemente metanol, ésteres monoetílicos de C₁-C₄. A 65°C de temperatura de cabeza se obtuvieron 5,6 kg de metanol con una pureza > 99 %. El fondo (0,6 kg) se componía preponderantemente de agua.

Etapa 12:

20 De 2,0 kg de mezcla de ésteres de la etapa 4 y del producto de cabeza de la etapa 10 se destilaron en un alambique de 4 l con columna agregada (40 cm, cuerpo de relleno: anillos metálicos V2A de 5 mm) y divisores de reflujo a 2 mbar preponderantemente éster dimetílico de ácido adípico y éster metílico de ácido 6-hidroxicaproico (proporción de reflujo 2, temperatura de cabeza a 91°C, temperatura de fondo a 118°C). En el fondo quedaron 0,5 kg de éster metílico de ácido hidroxicaproico (al 85 %, el resto de modo preponderante éster metílico de ácido hidroxicaproico dimérico, sin éster dimetílico de ácido adípico).

25 Etapa 13: (Ciclación)

30 En un alambique de 250 ml con calentamiento externo y columna agregada (70 cm, cuerpos de relleno: anillos metálicos V2A de 5 mm) con divisor de reflujo, se cargaron 60 ml de producto de fondo de la etapa 12 con adición de 1000 ppm de titanato de tetraisopropilo, se calentó a 260°C a 40 mbar y cada hora se alimentaron 35 ml de producto de fondo de la etapa 12, al cual se habían adicionado 1000 ppm de titanato de tetraisopropilo así como 200 ppm de 1,6-hexandiol. A una temperatura de cabeza de 123 a 124°C y una proporción de reflujo de 4 se condensó caprolactona de manera preponderante a 25°C, metanol a -78°C.

Etapa 14: (Purificación de caprolactona)

35 En un alambique de 250 ml con una columna agregada (70 cm, cuerpos de relleno: anillos metálicos V2A de 5 mm) y divisor de reflujo (proporción de reflujo 4) se destiló de modo fraccionado a 40 mbar la caprolactona obtenida de la etapa 13. Después de separar la esencialmente valerolactona (p. de e. 90 a 110°C) se obtuvo caprolactona (p. de e. 131°C) en una pureza (% de área de CG) de 99,9 %.

Ejemplos Serie 1**Ejemplo b (Ejemplo según la invención):**

40 El procedimiento de las etapas 1 a 14 del ejemplo comparativo de la serie 1 se repitió con la diferencia que antes de la etapa 10 se adicionó 1 % en peso glicerina. A 18 mbar de presión y una temperatura de fondo de 180°C se ajustó una temperatura de cabeza de 115°C. El destilado obtenido se componía principalmente de éster metílico de ácido 6-hidroxicaproico (57 % en peso) y éster dimetílico de ácido adípico (25 % en peso). El rendimiento de éster metílico de ácido 6-hidroxicaproico fue de 90%, del éster dimetílico de ácido adípico 99%.

45 El producto de cabeza se siguió procesando de modo análogo a la etapa 12, 13 y 14 del ejemplo comparativo. No hubo cambio en el rendimiento ni en la composición de la caprolactona.

Ejemplos Serie 2**Ejemplo c (ejemplo comparativo)**

Etapa 1: (deshidratación)

5 0,1 kg/h de solución de ácido dicarboxílico (ácido adípico, ácido 6-hidroxicaproico, 1,4-ciclohexandioles, ácido glutárico, ácido 5-hidroxisalicílico, ácido fórmico, agua) se destilaron continuamente en un equipo de destilación (columna de platos de campana de tres platos con circuito de calentamiento de aceite externo, temperatura de aceite de 150°C, volumen de plato cada uno de aproximadamente 25 ml, alimentación por el plato de campana) con columna empacada aleatoriamente, agregada (de aproximadamente 4 platos teóricos, sin reflujo en la cabeza). Como producto de cabeza se obtuvieron 0,045 kg/h con un contenido de ácido fórmico en agua de aproximadamente 3 %. En la corriente de fondo (total 6 kg) el contenido de agua fue de aproximadamente 0,4 %.

10 Etapa 2: (Esterificación)

15 Un total de 6 kg de la corriente de fondo de la etapa 1 se esterificó continuamente en una columna de platos de campana de 10 platos con 10 circuitos de calor externos diferentes a temperaturas entre 180 y 160°C a contracorriente con metanol. En tal caso la mezcla de ácidos se bombeó al segundo plato de campana más alto, se bombeó metanol al plato de campana de más abajo y previamente se calentó a 180°C. A los 5 platos de campana se bombearon a la alimentación de ácido 2000 ppm de titanato de tetra-*i*-propilo disueltos en metanol al 10%. A una proporción de reflujo de 5 se separaron por la cabeza de modo preponderante metanol, agua y componentes con bajo punto de ebullición, por el fondo se obtuvo una mezcla de ésteres que presentó un número ácido de aproximadamente 0,2 mg de KOH/g y además de los ésteres tenía además aproximadamente 5 % de metanol.

20 Etapa 3:

En una columna se destilaron 5 kg del producto de ésteres de la etapa 2 (1015 mbar, 65-70°C de temperatura de cabeza, a 125°C de temperatura de fondo). Por la cabeza se sacaron aproximadamente 0,5 kg, preponderantemente de metanol. Como producto de fondo se obtuvieron aproximadamente 4,5 kg.

Etapa 4: (Separación de 1,4-ciclohexandiol)

25 La corriente de fondo de la etapa 3 se destiló continuamente en una columna. La alimentación se suministró continuamente a una columna. La alimentación se introdujo por encima del fondo. En la cabeza se recicló proporcionalmente el destilado obtenido (proporción de reflujo aproximadamente 1). El nivel de fondo se mantuvo constante por medio de válvula y descarga continua del fondo. El equipo de destilación fue operado en las siguientes condiciones: presión 20 mbar, temperatura de fondo a 170 °C, temperatura de cabeza a 105 °C. En el producto de cabeza se encontraron 1,2-ciclohexandioles, valerolactona, éster metílico de ácido 5-hidroxisalicílico, éster dimetílico de ácido glutárico, éster dimetílico de ácido succínico, caprolactona y éster dimetílico de ácido adípico (aproximadamente 50 % de rendimiento respecto del éster dimetílico de ácido adípico contenido en la alimentación) así como éster metílico de ácido 6-hidroxicaproico (aproximadamente 25 % respecto del éster metílico de ácido 6-hidroxicaproico contenido en la alimentación). Se obtuvieron aproximadamente 1,5 kg de destilado. El producto de fondo se componía de los 1,4-ciclohexandioles, componentes desconocidos de bajo punto de ebullición y ésteres diméricos y oligoméricos de ácido adípico y ácido 6-hidroxicaproico. En total se obtuvieron aproximadamente 2 kg de producto de fondo. El resto estaba compuesto de hold up (material retenido) en la columna y de metanol no condensado.

40 El producto de cabeza se hidrogenó y se procesó de manera análoga a las etapas 5, 6 y 7. Se obtuvo 1,6-hexandiol con una pureza de hasta 99,8 % en un rendimiento a esta pureza respecto de éster metílico de ácido 6-hidroxicaproico y éster dimetílico de ácido adípico presentes después de la etapa 2 de aproximadamente 20 %.

Ejemplos Serie 2**Ejemplo c (Ejemplo según la invención)**

Etapa 1: (Deshidratación)

45 0,1 kg/h de solución de ácidos carboxílicos (ácido adípico, ácido 6-hidroxicaproico, 1,4-ciclohexandioles, ácido glutárico, ácido 5-hidroxisalicílico, ácido fórmico, agua) se destilaron continuamente en un equipo de destilación (columna de platos de campana de tres platos con circuito de calentamiento de aceite externo, temperatura de aceite de 150°C, volumen de plato cada uno de aproximadamente 25 ml, alimentación por el plato de campana) con columna empacada aleatoriamente, agregada (aproximadamente 4 platos teóricos, sin reflujo en la cabeza). Como

producto de cabeza se obtuvieron 0,045 kg/h con un contenido de ácido fórmico en agua de aproximadamente 3 %. En la corriente de fondo (total 6 kg) el contenido de agua fue de aproximadamente 0,4 %.

Etapa 2: (Esterificación)

5 En total 6 kg de la corriente de fondo de la etapa 1 se esterificó continuamente en una columna de platillos de campana de 10 platos con 10 circuitos de calor externos diferentes a temperaturas entre 180 y 160°C en contracorriente con metanol. En tal caso, la mezcla de ácidos se bombeó al segundo platillo de campana más alto, metanol se bombeó al platillo de campana más bajo y previamente se había calentado a 180°C. A los 5 platillos de campana se bombearon respecto de la alimentación de ácido 2000 ppm de titanato de tetra-*i*-propilo disuelto al 10% en metanol. Por la cabeza, a una proporción de reflujo de 5 se separaron de manera predominante metanol, agua y componentes con bajo punto de ebullición, por el fondo se obtuvo una mezcla de ésteres que presentaba un número ácido de aproximadamente 0,2 mg de KOH/g y además de los ésteres presentaba además aproximadamente 5 % de metanol.

Etapa 3:

15 Para la descarga de la etapa 2 se adicionaron 2 % en peso de glicerina y a continuación se destilaron 5,1 kg en una columna (1015 mbar, 65-69°C de temperatura de cabeza, a 125°C de temperatura de fondo). Por la cabeza se sacaron aproximadamente 0,3 kg, predominantemente de metanol. Como producto de fondo se obtuvieron aproximadamente 4,9 kg.

Etapa 4: (separación de 1,4-ciclohexandiol)

20 La corriente de fondo de la etapa 3 se destiló en una columna. La alimentación se suministró por encima del fondo. A la cabeza se recicló proporcionalmente el destilado obtenido (proporción de reflujo de aproximadamente 1). El nivel de fondo se mantuvo constante por medio de válvula y de descarga continua del fondo. El equipo de destilación fue operado en las siguientes condiciones: presión 20 mbar, temperatura de fondo a 170 °C, temperatura de cabeza a 115 °C. En el producto de cabeza se encontraron 1,2-ciclohexandioles, valerolactona, éster metílico de ácido 5-hidroxicaproyico, éster dimetílico de ácido glutárico, éster dimetílico de ácido succínico, caprolactona y éster dimetílico de ácido adípico (aproximadamente 90 % de rendimiento respecto del éster dimetílico de ácido adípico contenido en la alimentación) así como éster metílico de ácido 6-hidroxicaproyico (aproximadamente 80 % respecto del éster metílico de ácido 6-hidroxicaproyico contenido en la alimentación). Se obtuvieron aproximadamente 3,0 kg de destilado. El producto de fondo se compuso de los 1,4-ciclohexandioles, componentes desconocidos con alto punto de ebullición y ésteres diméricos y oligoméricos de ácido adípico y ácido 6-hidroxicaproyico. En total se obtuvieron 30 aproximadamente 0,9 kg de producto de fondo. El resto se componía de hold up (material retenido) en la columna y de metanol no condensado.

El producto de cabeza se hidrogenó y se procesó de manera análoga a las etapas 5, 6 y 7. Se obtuvo 1,6-hexandiol con una pureza de hasta 99,8 % en un rendimiento a esta pureza respecto de los éster metílico de ácido 6-hidroxicaproyico y éster dimetílico de ácido adípico presentes después de la etapa 2 de aproximadamente 80 %.

35

REIVINDICACIONES

1. Proceso para producir 1,6-hexandiol a partir de una mezcla de ácidos carboxílicos que contiene ácido adípico, ácido 6-hidroxicaproico y pequeñas cantidades de 1,4-ciclohexandioles, la cual se obtiene como subproducto de la oxidación de ciclohexano hasta ciclohexanona/ciclohexanol con oxígeno o gases que contienen oxígeno mediante extracción de agua de la mezcla de reacción, mediante esterificación y hidrogenación hasta hexandiol, caracterizado porque
- 5 a) se hacen reaccionar los ácidos mono- y dicarboxílicos contenidos en la mezcla acuosa de reacción con un alcohol que tiene 1 a 10 átomos de C hasta los correspondientes ésteres de ácido carboxílico,
- 10 b) se libera la mezcla de esterificación obtenida en una primera etapa de destilación del exceso de alcohol y de los componentes con bajo punto de ebullición,
- c) en una segunda etapa de destilación se realiza una separación del producto de fondo en una fracción de ésteres que contiene menos de 0,5 % en peso de 1,4-ciclohexandioles y una fracción que contiene al menos la gran parte de los 1,4-ciclohexandioles,
- 15 d) se hidrogena catalíticamente la fracción de ésteres de (c) de la cual se ha retirado al menos parcialmente el éster de ácido 6-hidroxicaproico y mediante destilación del producto de hidrogenación se obtiene 1,6-hexandiol de una manera conocida per se,
- e) opcionalmente se somete el producto de fondo de la etapa c) a otra reacción de esterificación con un alcohol que tiene 1 a 10 átomos de C, después de efectuada la reacción de esterificación este alcohol se retira mediante destilación, a continuación de la corriente de fondo que queda se separa mediante destilación en gran medida el éster de ácido adípico y el éster de ácido 6-hidroxicaproico de los 1,4-ciclohexandioles y de los componentes con alto punto de ebullición y éstos se suministran a la etapa c), caracterizado porque al menos una de las reacciones de esterificación se realiza con un catalizador que contiene al menos un elemento de los grupos 3 - 14, y después de la reacción de esterificación se adiciona glicerina.
- 20 2. Proceso según la reivindicación 1, caracterizado porque la mezcla de ácidos carboxílicos se deshidrata antes de la esterificación.
- 25 3. Proceso según la reivindicación 1, caracterizado porque la esterificación se realiza con alcoholes con 1 a 3 átomos de carbono.
4. Proceso según la reivindicación 1, caracterizado porque la esterificación se realiza con alcoholes que tienen 4 a 10 átomos de carbono.
- 30 5. Proceso según la reivindicación 1, caracterizado porque la esterificación se realiza con metanol y en la etapa de destilación (c) en la cabeza de la columna se obtiene una fracción de éster metílico de ácido carboxílico que contiene menos de 0,5 % en peso de 1,4-ciclohexandioles y una fracción de fondo que contiene componentes con alto punto de ebullición y los 1,4-ciclohexandioles.
- 35 6. Proceso según la reivindicación 1, caracterizado porque la esterificación se realiza con n- o i-butanol y en la etapa de destilación (c) por la cabeza se retiran los 1,4-ciclohexandioles con los componentes con bajo punto de ebullición y los ésteres de ácido carboxílico se obtienen como corriente lateral o como fondo que los contiene.
- 40 7. Proceso según la reivindicación 5, caracterizado porque en el caso de la esterificación con metanol en una salida lateral superior se retira una fracción que contiene esencialmente éster metílico de ácido dicarboxílico, en una salida lateral inferior una fracción que contiene esencialmente de éster metílico de ácido 6-hidroxicaproico y como producto de fondo una fracción que contiene los 1,4-ciclohexandioles.
8. Proceso según la reivindicación 6, caracterizado porque en el caso de la esterificación con n- o i-butanol en una salida lateral superior se retira una fracción que contiene esencialmente éster butílico de ácido 6-hidroxicaproico, como salida lateral inferior una fracción que contiene esencialmente éster butílico de ácido dicarboxílico y como producto de cabeza una fracción que contiene los 1,4-ciclohexandioles.
- 45 9. Proceso según una de las reivindicaciones 1 a 8, caracterizado porque como catalizador para la reacción de esterificación del paso e) se usa un compuesto de titanio en una concentración de 1 a 10.000 ppm.
10. Proceso según una de las reivindicaciones 1 a 9, caracterizado porque como catalizador para la reacción de esterificación del paso a) se usa un compuesto de titanio.

Fig. 1

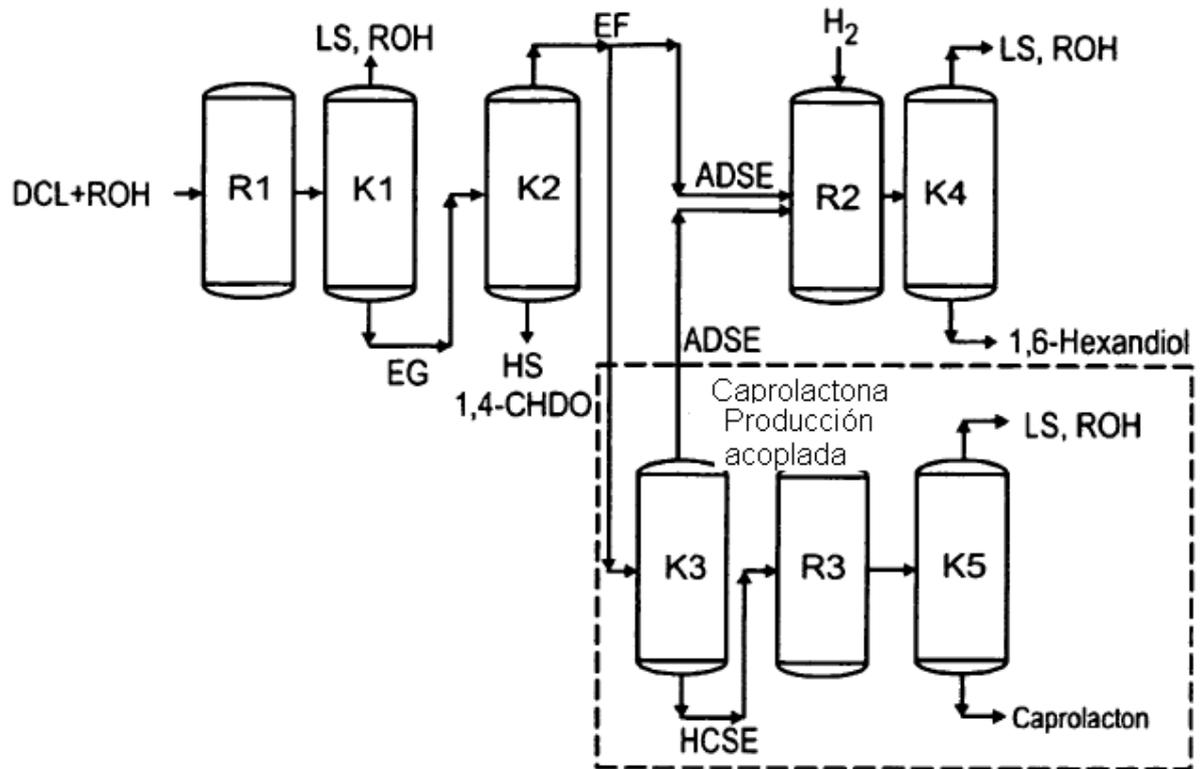


Fig. 2

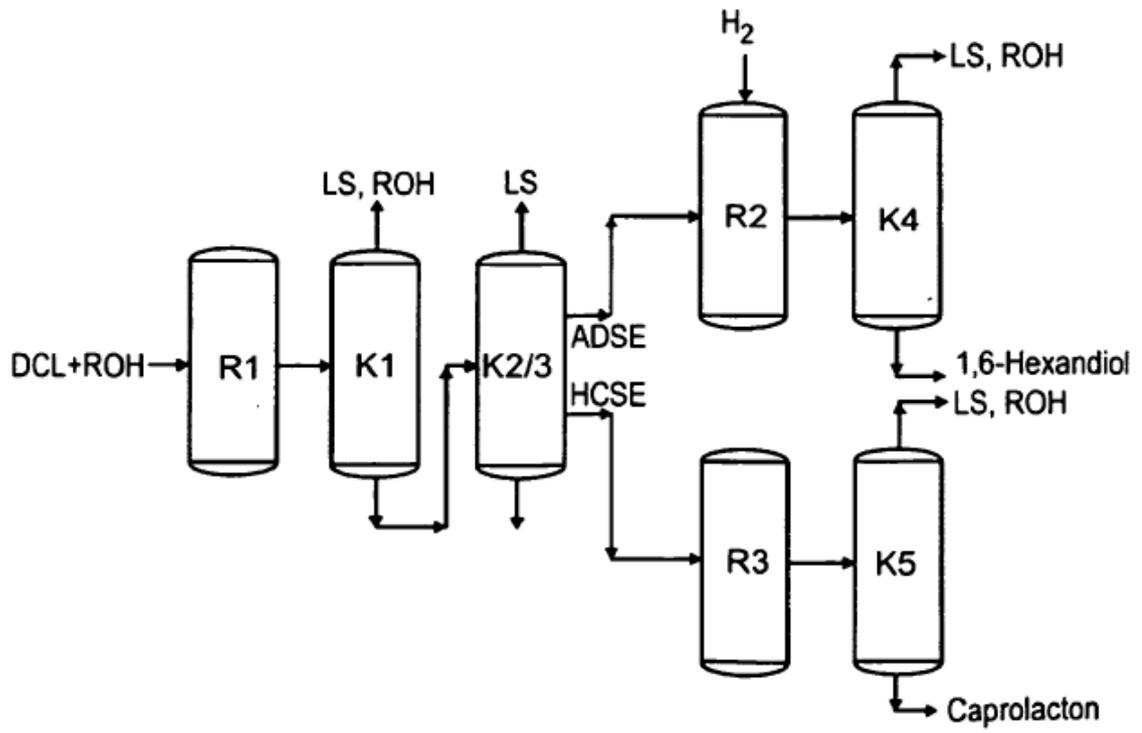


Fig. 3

